

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 04 DEC 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

102 52 452.1

Anmeldetag:

12. November 2002

Anmelder/Inhaber:

Clariant GmbH, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung:

Styroloxidhaltige Copolymere und deren Verwendung
als Emulgatoren und Dispergiermittel

IPC:

C 08 G, B 01 F, C 08 F

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 7. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Dzierzon

Beschreibung

5 Styroloxidhaltige Copolymere und deren Verwendung als Emulgatoren und Dispergiermittel

Die vorliegende Erfindung betrifft nichtionische und anionische Emulgatoren für Pigmente, Bitumen und die Emulsionspolymerisation, welche Copolymere aus Alkylenoxiden und Styroloxid enthalten.

Die für die Dispergierung von Bitumen und Pigmente oder die Emulsionspolymerisation nach dem Stand der Technik eingesetzten Emulgatoren sind zumeist anionische und nichtionische Emulgatoren.

15 Übliche anionische Emulgatoren sind Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze von Fettsäuren, Natriumalkylbenzolsulfonate, Natriumalkylsulfonate, Natriumolefinsulfonate, Natriumpolynaphthalensulfonate, Natriumdialkyldiphenyletherdisulfonate, Natrium-, Kalium- und Ammoniumalkylsulfate, Natrium-, Kalium- und Ammoniumalkylpolyethylenglykolethersulfate, Natrium-, Kalium- und Ammoniumalkylphenolpolyethylenglykolethersulfate, Natrium-, Kalium- und Ammoniummono- und dialkylsulfosuccinate und Monoalkylpolyoxethylsulfosuccinate, sowie Alkylpolyethylenglykol-etherphosphorsäuremono-, di- und triester und deren Mischungen und Alkylphenolpolyethylenglykoletherphosphorsäuremono-, di- und triester und deren Mischungen, sowie deren Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze.

Als nichtionische Emulgatoren werden üblicherweise Alkylphenolpolyethylenglykolether, Alkylpolyethylenglykolether, Fettsäurepolyethylenglykolether, Ethylen/Propylenglykol-Blockpolymere und Sorbitanesterpolyethylenglykolether eingesetzt.

Sehr gute Emulgiereigenschaften können im allgemeinen durch die Verwendung

von Ethylenoxid/Propylenoxidpolymeren mit Nonylphenolen als hydrophobe Kopfgruppe erreicht werden. WO-00/04096 offenbart die Anwendung solcher Nonylphenolalkoxylate als Dispergiermittel für Bitumenemulsionen. Da die Nonylphenolgruppe jedoch aufgrund ihrer ungünstigen ökotoxikologischen

5 Eigenschaften in Verruf geraten ist, werden Alternativen dazu gesucht.

EP-A-0 403 718 offenbart Alkylether-Styroloxid-Alkoxylate mit je einer endständigen Alkylether-Styroloxeinheit an der Polyalkoxylatkette.

10 EP-A-1 078 946 offenbart C₈-C₁₃-Alkylether-Styroloxidalkoxylate.

Beide Anmeldungen offenbaren Copolymere mit einer bis maximal zwei Einheiten Styroloxid und deren Verwendung in nichtreaktiven/nicht copolymerisierbaren Systemen.

15

Insbesondere im Bereich der Emulsionspolymerisation haben in der jüngeren Vergangenheit copolymerisierbare Emulgatoren, also solche, die eine Doppelbindung aufweisen, die bei einer radikalischen Polymerisation reagieren kann, besonderes Interesse erlangt.

20

J.Polym.Sci., 30 (1992) 2619 – 2629 und J.Polym.Sci., 31 (1993) 1403 – 1415 beschreiben z.B. die Verwendung von Natriumdodecylallylsulfosuccinat als copolymerisierbarer Emulgator in der Emulsionspolymerisation von Vinylacetat.

25 EP-A-050 166 beschreibt wässrige Polymerdispersionen, die durch Emulsionspolymerisation unter Verwendung von radikalisch polymerisierbaren Emulgatoren hergestellt wurden.

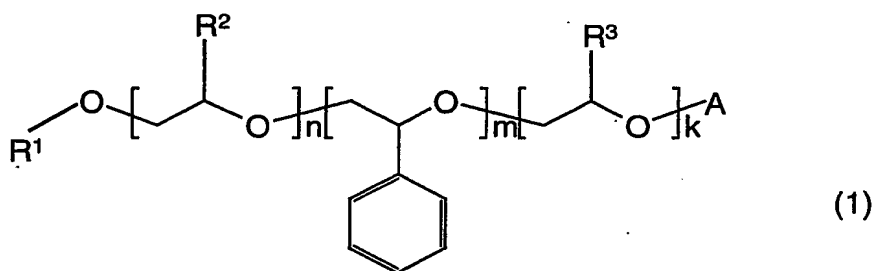
EP-A-0 472 837 beschreibt (1-Propenyl)-alkylphenoethoxylate als Emulgatoren zur
30 Emulsionspolymerisation.

EP-A-0 464 454 beschreibt Schwefelsäureester der (1-Propenyl)-alkylphenoethoxylate als Emulgatoren zur Emulsionspolymerisation.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Ersatzstoffe für Nonylphenolalkoxylate mit hervorragenden Emulgier- und Dispergiereigenschaften zu finden, die sowohl in nichtpolymerisierbarer Form als auch in polymerisierbarer Form leicht zur Verfügung gestellt werden können, und die in ihrer Molekülstruktur einfach und flexibel an das jeweils zu dispergierende Medium angepasst werden können.

Es wurde nun gefunden, dass mit Copolymeren aus Alkylenoxiden und Styroloxid hervorragende Dispergiereigenschaften erreicht werden können. Im Bereich Pigment- und Bitumendispersionen können dabei insbesondere nichtreaktive Copolymere mit mehreren kondensierten Einheiten Styroloxid eingesetzt werden. Im Bereich der Emulsionspolymerisation können Vinylether- oder Allylether-Polystyroloxidalkoxylate als copolymerisierbare Emulgatoren eingesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung sind daher Copolymere der Formel (1)



20 worin

R^1 Wasserstoff, einen $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkylrest oder $\text{C}_2\text{-C}_5$ -Alkenylrest, die auch Heteroatome enthalten können, eine Säuregruppe oder eine aliphatische oder aromatische Gruppe mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, die eine Säuregruppe trägt,

25 R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl und/oder Ethyl

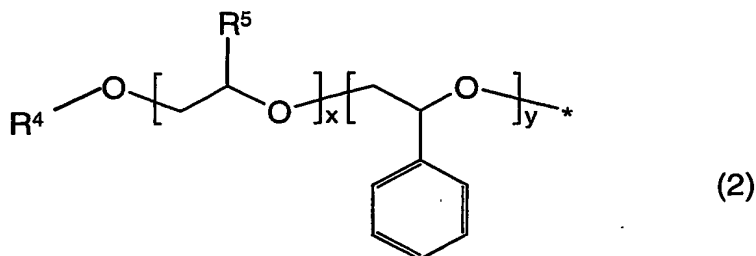
n eine Zahl von 0 bis 100, und

m eine Zahl von 3 bis 30, und

k eine Zahl von 1 bis 200, und

A Wasserstoff, eine Säuregruppe, einen $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkylrest oder $\text{C}_2\text{-C}_8$ -

Alkenylrest, die auch Heteroatome enthalten können, eine aliphatische oder aromatische Gruppe mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, die eine Säuregruppe trägt, oder eine Copolymereinheit der Formel (2)



5

worin

R^4 Wasserstoff, einen C_1 - C_5 -Alkylrest oder C_2 - C_5 -Alkenylrest, die auch Heteroatome enthalten können, eine Säuregruppe oder eine aliphatische oder aromatische Gruppe mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, die eine Säuregruppe trägt,

R^5 Wasserstoff, Methyl und/oder Ethyl

x eine Zahl von 0 bis 100, und

y eine Zahl von 3 bis 30,

15 bedeuten, wobei, wenn A Formel (2) entspricht, R^1 für Wasserstoff oder eine Säuregruppe steht.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Durchführung einer Emulsionspolymerisation, indem man dem zu polymerisierenden Reaktionsgemisch die erfindungsgemäßen Copolymere zusetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polymerdispersionen, indem man die erfindungsgemäßen Copolymere mit olefinisch ungesättigten Monomeren in wässriger Phase polymerisiert, sowie die so herstellbare wässrige Polymerdispersion.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Dispergierung von Pigmenten oder Bitumen, indem man den Pigmenten oder dem Bitumen die erfindungsgemäßen Copolymere zusetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymere als Emulgatoren in der Emulsionspolymerisation oder als Pigment- und Bitumenemulgator.

5

Werden die erfindungsgemäßen Copolymere als Emulgatoren in der Emulsionspolymerisation verwendet, dann enthalten sie eine olefinische Doppelbindung. In diesem Fall bedeuten R^1 oder R^4 eine C_2 - bis C_5 -Alkenylgruppe, oder A steht für eine olefinisch ungesättigte Carbonsäure.

10

Die repetitiven Struktureinheiten in Formel 1 und 2 können statistisch oder blockweise angeordnet sein. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Copolymeren um solche Alkoxyate, deren Alkoxygruppen blockweise angeordnet sind.

15

k bedeutet in einer bevorzugten Ausführungsform eine Zahl von 10 bis 100,

m bedeutet in einer bevorzugten Ausführungsform eine Zahl von 3 bis 10.

20 n bedeutet in einer bevorzugten Ausführungsform eine Zahl von 1 bis 5.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht die Formel 1 für einen Ester oder Teilester. Beispiele anorganischer Säuren, die zur Bildung der erfindungsgemäßen Teilester geeignet sind und von denen A, R^4 oder R^1 sich

25 ableiten können, sind Schwefelsäure und Phosphorsäure. Kommt Phosphorsäure zur Verwendung, so können die erfindungsgemäßen Teilester entweder Monoester oder Diester der Phosphorsäure sein. Bedeutet A einen Säurerest, so kann dieser mittels einer Kohlenwasserstoffgruppe von 1 bis 50 C-Atomen an das Copolymer gebunden sein.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die zur Veresterung der Copolymere gemäß Formel 1 verwendeten organischen oder anorganischen Säuren ein-, zwei- oder dreiwertig.

Bei den organischen Säuren handelt es sich in einer bevorzugten Ausführungsform um ein-, zwei-, drei- oder mehrwertige Carbonsäuren. Bei einwertigen Säuren handelt es sich bevorzugt um ungesättigte Carbonsäure wie z.B. Acrylsäure,

- 5 Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Bei zwei-, drei-, oder mehrwertigen Carbonsäure handelt es sich um ,Verbindungen, die 2, 3 oder mehr Carboxylgruppen enthalten und die darüber hinaus noch mindestens eine schwefel- oder phosphorhaltige funktionelle Gruppe aufweisen können. Besonders bevorzugt sind schwefelhaltige funktionelle Gruppen, speziell Sulfonatgruppen.

10

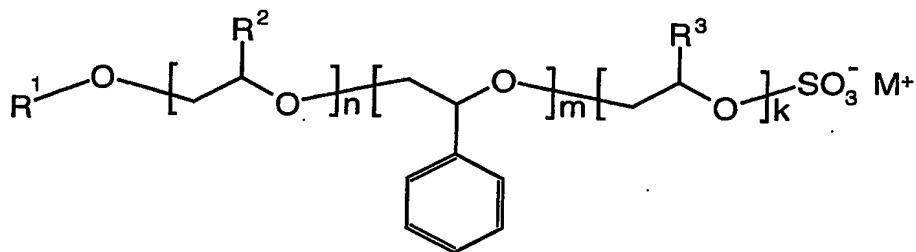
Die besonders bevorzugten Sulfonsäuren/Sulfonate können aliphatische oder aromatische Verbindungen sein. Bevorzugte Sulfonsäuren/Sulfonate enthalten 2 oder 3 Carboxylgruppen, und unter Einschluss der Carboxylgruppen, 3 bis 6 Kohlenstoffatome. Eine besonders bevorzugte Sulfonsäure ist die

- 15 Sulfobernsteinsäure.

Bei den Sulfon- und Carbonsäuren handelt es sich in einer bevorzugten Ausführungsform um aromatische oder aliphatische Verbindungen die eine oder mehrere Säurefunktionen tragen.

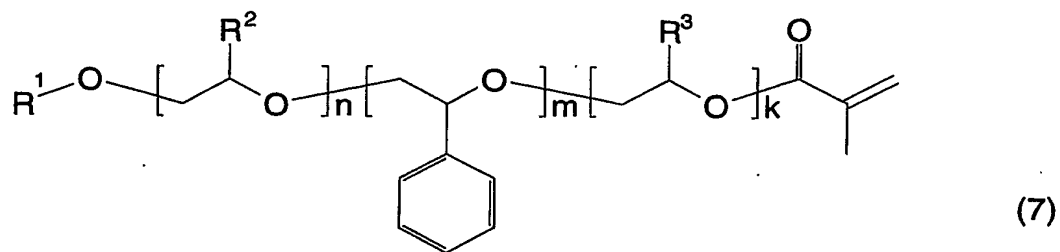
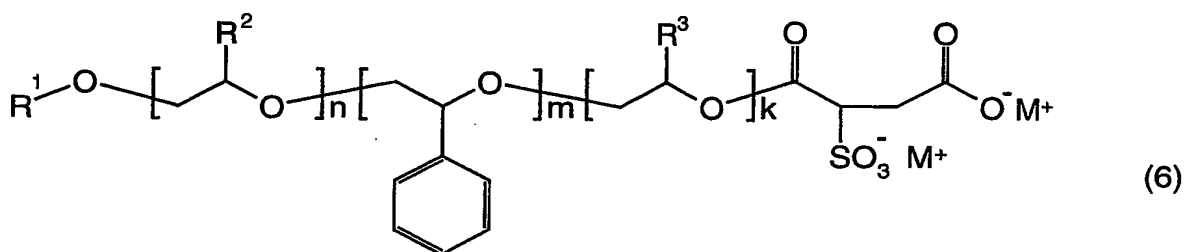
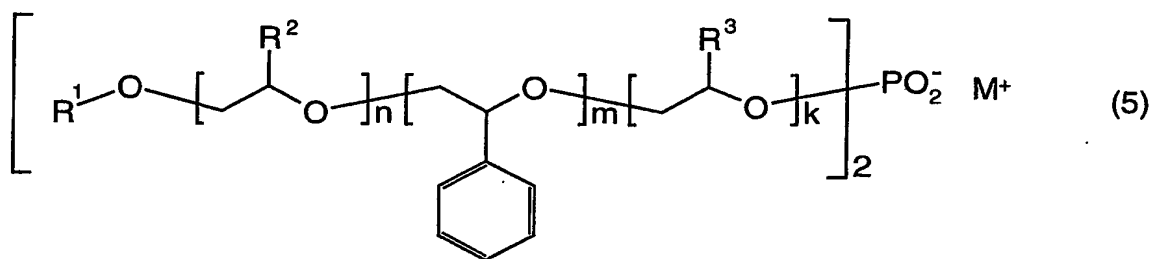
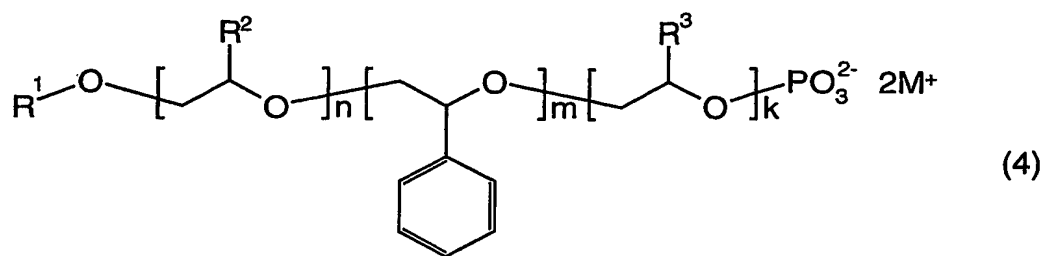
20

Besonders bevorzugte Ester, Teilester und Säure-Derivate entsprechen somit den Formeln (3) bis (14)

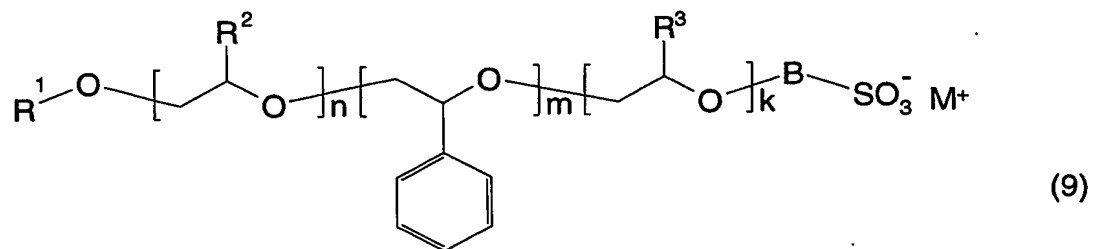
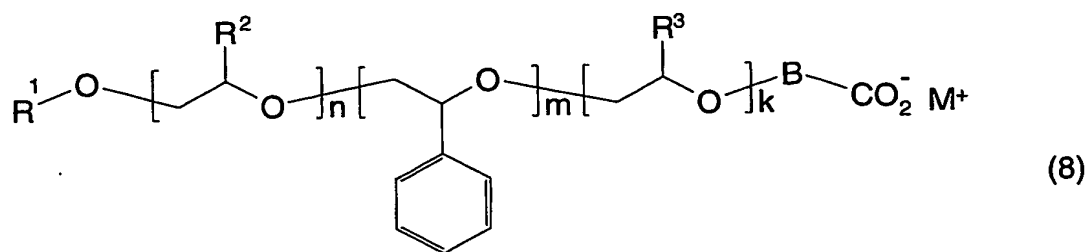


(3)

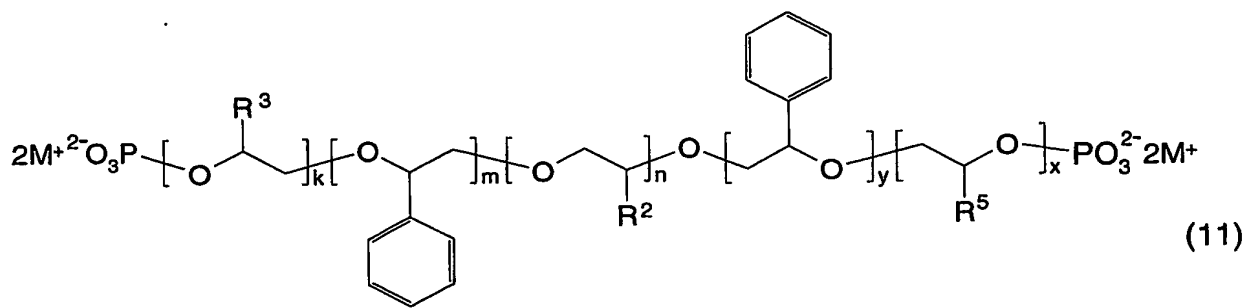
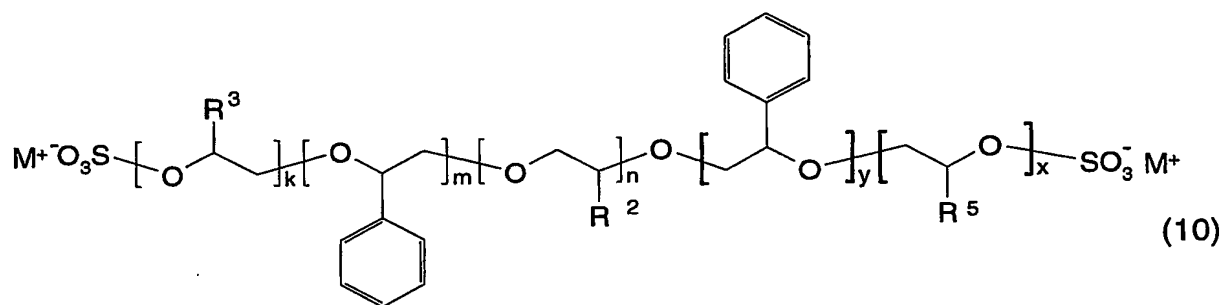
25



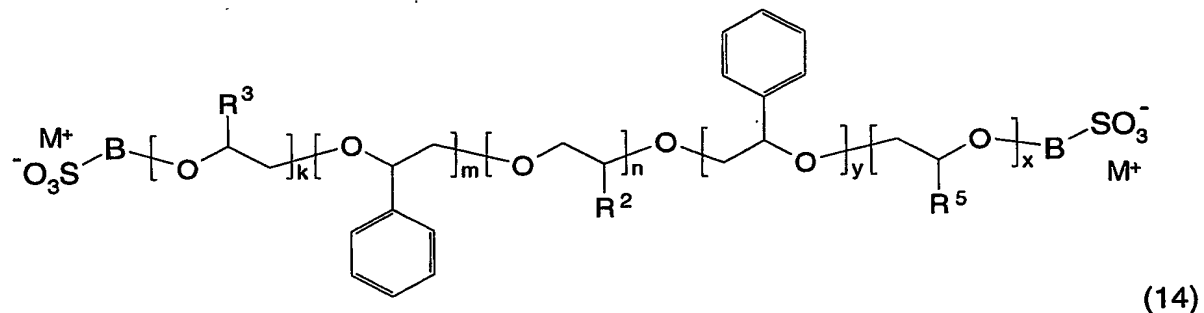
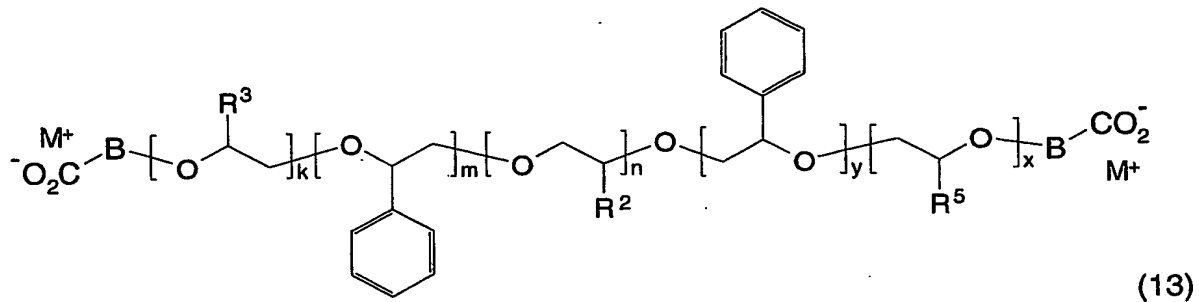
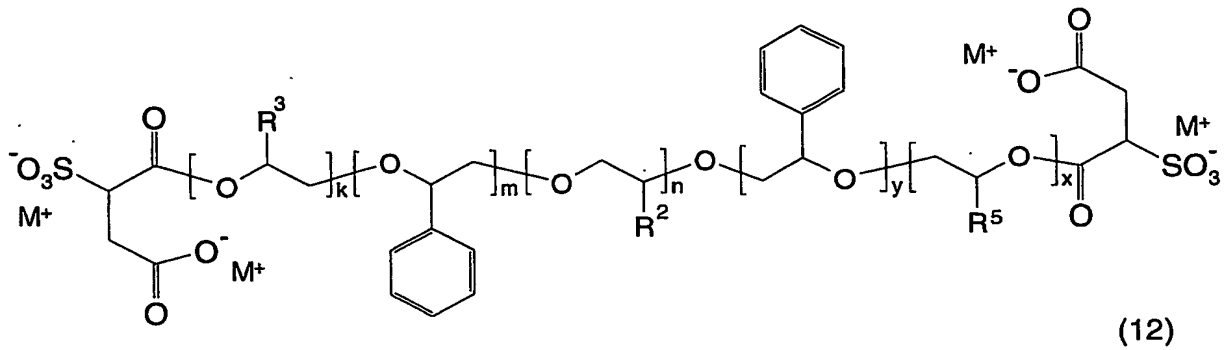
8



5



10



5

10 worin R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , m , k , x , y und n die oben angegebene Bedeutung haben, M für ein Alkalimetallion, ein Ammoniumion oder für H^+ und B für eine aliphatische oder aromatische Gruppe mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, die auch Heteroatome enthalten kann, steht.

15

Die erfindungsgemäßen Teilester können dadurch hergestellt werden, dass man die Copolymere der Formel 1 mit geeigneten Säuren umsetzt. Es ist jedoch darauf zu achten, dass die Säuren nicht oxidierend wirken, da ansonsten eine Oxidation der Doppelbindung erfolgen kann. Aus diesem Grund wird die Herstellung von

Sulfateilestern vorzugsweise mit Amidosulfonsäure statt mit Schwefelsäure durchgeführt. Die dadurch erhaltenen Ammoniumsalze können durch Umsetzung mit Alkali-Hydroxiden in die entsprechenden Alkalisalze überführt werden. Für die Herstellung von Phosphorsäureteilestern kann Phosphorsäure verwendet werden.

- 5 Organische Säuren können direkt, als Ester oder in Form ihrer Anhydride mit den Copolymeren der Formel 1 umgesetzt werden. Die Einfügung funktioneller Gruppen erfolgt vorzugsweise nach der Herstellung des Teilesters der nicht funktionalisierten Säure. So kann die Herstellung von Methacrylsäureestern, beispielsweise von solchen gemäß Formel 7, durch Direktveresterung oder Umesterung mit
- 10 Methacrylsäure bzw. Methacrylsäuremethylester und die Herstellung von Sulfobernsteinsäureester, beispielsweise von solchen gemäß Formel 5, durch Herstellung der entsprechenden Maleinsäureester und der nachfolgenden Sulfonierung z.B. mit Pyrosulfiten erfolgen.
- 15 Die Herstellung der Sulfonsäuren, Carbonsäuren und Phosphonsäuren erfolgt durch Umsetzung der Copolymeren der Formel 1 mit den entsprechenden Alkanolen, Halogeniden oder cyclischen Estern der Sulfon- oder Carbonsäuren.

- Die erfindungsgemäßen Copolymere sind als copolymerisierbare Emulgatoren in der
- 20 Emulsionspolymerisation geeignet, wenn sie radikalisch polymerisierbare Gruppen, also vorzugsweise olefinisch ungesättigte Gruppen, enthalten. In der Verwendung als Emulgatoren in der Emulsionspolymerisation werden die erfindungsgemäßen Copolymere mit weiteren Monomeren polymerisiert, aus denen eine
 - 25 Polymerdispersion hergestellt werden soll. Zur Herstellung von Polymerdispersionen sind ungesättigte Monomere geeignet. Bevorzugte olefinisch ungesättigte Monomere sind beispielsweise

- 30
 - Vinylmonomere, wie Carbonsäureester des Vinylalkohols, beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylether der Isononansäure oder der Isodecansäure,
 - Arylsubstituierte Olefine, wie Styrol und Stilben
 - olefinisch ungesättigte Carbonsäureester, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, i-Butylacrylat, Pentylacrylat, Hexylacrylat,

2-Ethylhexylacrylat, Hydroxyethylacrylat sowie die entsprechenden Methacrylsäureester,

- olefinisch ungesättigte Dicarbonsäureester, wie Dimethylmaleinat, Diethylmaleinat, Dipropylmaleinat, Dibutylmaleinat, Dopentylmaleinat, Dihexylmaleinat und Di-2-ethylhexylmaleinat,
- olefinisch ungesättigte Carbonsäuren und Dicarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure und Fumarsäure und ihre Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze,
- olefinisch ungesättigte Sulfonsäuren und Phosphonsäuren und ihre Alkali- und Ammoniumsalze, wie Acrylamidomethylpropansulfonsäure und ihre Alkali- und Ammonium-, Alkylammonium und Hydroxyalkylammoniumsalze, Allylsulfonsäure und ihre Alkali- und Ammoniumsalze, Acryloyloxethylphosphonsäure und ihre Ammonium- und Alkalisalze sowie die entsprechenden Methacrylsäurederivate,
- olefinisch ungesättigte Amine, Ammoniumsalze, Nitrile und Amide, wie Dimethylaminoethylacrylat, Acryloyloxethyltrimethylammoniumhalide, Acrylnitril, N-Methylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid, N-Methylolacrylamid sowie die entsprechenden Methacrylsäurederivate und Vinylmethylacetamid.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die oben genannten Monomere mit weiteren Comonomeren, vorzugsweise Olefinen oder halogenierten Olefinen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen wie z.B. Ethylen, Propen, Butene, Pentene, 1,3-Butadien, Chloropren, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylidenfluorid und Tetrafluorethylen polymerisiert.

Zur Herstellung der Polymerdispersionen werden die mit Wasser nicht mischbaren Monomere im allgemeinen mit Hilfe der erfindungsgemäßen Copolymere in der wässrigen Phase in Form von Mizellen fein verteilt und die radikalische Polymerisationsreaktion durch Initiatoren wie beispielsweise Ammonium-, Natrium- und Kaliumperoxodisulfat gestartet.

Weitere Hilfs- und Zusatzstoffe für die Verwendung mit den erfindungsgemäßen

Copolymere können Schutzkolloide wie Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, sowie teil- und vollverseifter Polyvinylalkohol sein.

- 5 Eine Übersicht über gängige Verfahren, Tenside und weitere Hilfsmittel der Emulsionspolymerisation geben Peter A. Lovell und Mohamed S. El-Aasser, in "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers", erschienen bei John Wiley and Sons, 1997.

- 10 Die erfindungsgemäßen Copolymere werden im Reaktionsgefäß vor Beginn der Polymerisationsreaktion vorgelegt oder während der Polymerisationsreaktion dem Reaktionsgefäß zugegeben.

- 15 Im allgemeinen werden die erfindungsgemäßen Copolymere in Mengen von 0,1 bis 50, vorzugsweise 0,2 bis 10, insbesondere 0,4 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der für die Herstellung der Polymerdispersion verwendeten, nicht oder wenig wasserlöslichen, olefinisch ungesättigten Monomere als Emulgatoren verwendet.

- 20 Die erfindungsgemäßen Copolymere können sowohl alleine als auch in Kombination mit anderen bereits bekannten anionischen und nichtionischen Emulgatoren des Standes der Technik verwendet werden, wie sie eingangs beschrieben wurden. Die Menge der anionischen und nichtionischen Emulgatoren des Standes der Technik beträgt dann vorzugsweise 0,001 bis 5, insbesondere 0,01 bis 1 % und besonders
25 bevorzugt 0,02 bis 0,4 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der nicht oder wenig wasserlöslichen olefinisch ungesättigten Monomere.

- Die mit den erfindungsgemäßen Copolymeren hergestellten Polymerdispersionen zeigen eine geringe Koagulatbildung während und nach der Polymerisation und eine
30 Verbesserung der Scher-, Temperatur- und Lagerstabilität, der Gefrier/Taustabilität und die Elektrolytstabilität gegenüber zwei- und dreiwertigen Kationen wie Calcium, Barium und Aluminium. Weiterhin ist eine Verbesserung der Filmeigenschaften der aus den Polymerdispersionen hergestellten Polymerfilme zu beobachten. Die mit

den erfindungsgemäßen Copolymeren hergestellten Polymerdispersionen bilden Filme mit geringer Wasseraufnahme, einem geringen Weißanlauf bei Kontakt mit Wasser, einen kleinen Kontaktwinkel gegen Wasser und gute Nass- und Trockenreibeigenschaften.

5

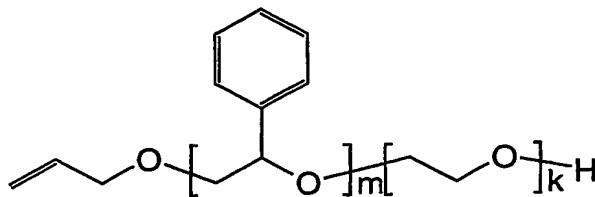
Beispiele

Herstellung von Copolymeren aus Alkylenoxiden und Styroloxid

- 10 Beispiel 1: Allylalkohol-initiiertes Ethylenoxid-Styroloxid-Copolymer,
MW ca. 1300 g/mol

- 15 1 mol Allylalkohol wurde mit 0,1 mol Natriummethanolat in einem Laborautoklaven partiell zum Alkoholat umgesetzt. Methanol wurde abdestilliert. Dazu wurden 4 mol Styroloxid zugetropft und für 15 Stunden bei 90°C gerührt. Zum Reaktionsprodukt wurden anschließend 20 mol Ethylenoxid bei 140°C zugegeben. Nachdem das Ethylenoxid vollständig abreagiert hatte, wurde das Produkt mittels NMR Spektroskopie und OH-Zahl-Bestimmung analysiert.

- 20 Die OH-Zahl war 42 mgKOH/g
Das NMR-Spektrum entsprach folgender Struktur:



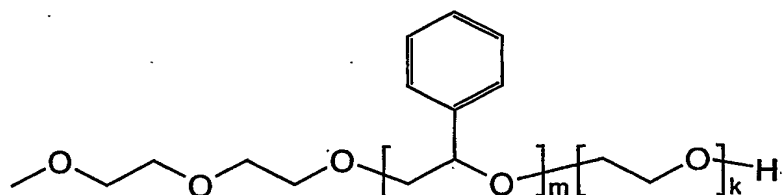
25

mit $m = 3,8$ und $k = 19$. D.h. das Verhältnis der aromatischen Protonen zu den Alkenyl- und $\text{CH}_2\text{-OH}$ - und den Ketten- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ -Protonen war 19:3:2:76

Beispiel 2: Methyldiglykol-initiiertes Styroloxid-Ethylenoxid-Copolymer

1 mol Methyldiglykol wurde mit 0,1 mol Kaliummethanolat in einem Laborautoklaven partiell zum Alkoholat umgesetzt. Methanol wurde abdestilliert. Anschließend wurden 4 mol Styroloxid zugetropft und für 5 Stunden bei ca. 140°C unter Druck polymerisiert. Zu diesem Reaktionsprodukt wurden 40 mol Ethylenoxid bei 140°C zugegeben. Nachdem das Ethylenoxid vollständig abreagiert hatte, wurde das Produkt mittels NMR Spektroskopie und OH-Zahl-Bestimmung analysiert.

- 10 Die OH-Zahl war 27,9 mgKOH/g
Das NMR Spektrum entsprach folgender Struktur:



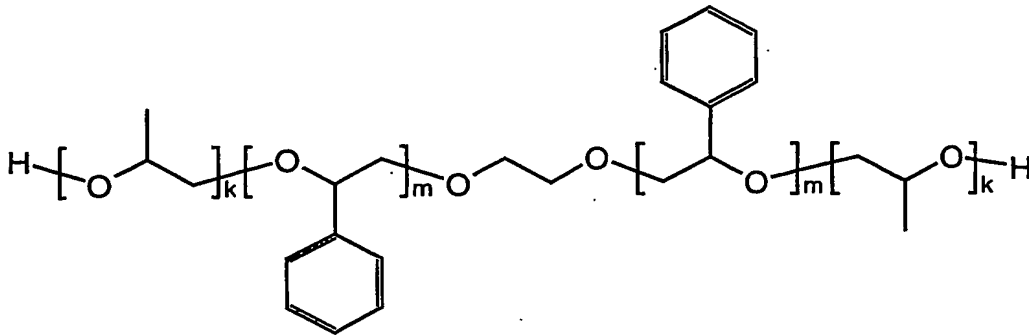
- 15 mit $m = 3,8$ und $k = 39$. D.h. das Verhältnis der aromatischen Protonen zu den CH_3 -, den $\text{CH}_2\text{-OH}$ - und den Ketten- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ -Protonen war 19:3:2:156

Beispiel 3: Monoethylenglykol-initiiertes Styroloxid-Propylenoxid-Copolymer

1 mol Monoethylenglykol wurde mit 0,1 mol Kaliummethanolat in einem Laborautoklaven partiell zum Alkoholat umgesetzt. Methanol wurde abdestilliert. Anschließend wurden 10 mol Styroloxid zugegeben und für 5 Stunden bei ca. 100°C unter Druck polymerisiert. Zu diesem Reaktionsprodukt wurden 20 mol Propylenoxid zugetropft, erneut 9 Stunden bei 130°C unter Druck polymerisiert. Nachdem das Propylenoxid vollständig abreagiert hatte, wurde das Produkt mittels NMR Spektroskopie und OH-Zahl-Bestimmung analysiert.

Die OH-Zahl war 54 mgKOH/g entsprechend einer mittleren Molmasse von 2080 g/mol, unter der Annahme von 2 freien OH-Gruppen pro Molekül

Das NMR-Spektrum zeigte ein Verhältnis $\text{CHOH} : \text{aromatisches Styryl} : \text{CH}_3\text{-Propyl-}$ Protonen von 1 : 23 : 28 entsprechend folgender Struktur mit $m = 2,3$ und $k = 9,3$:



5

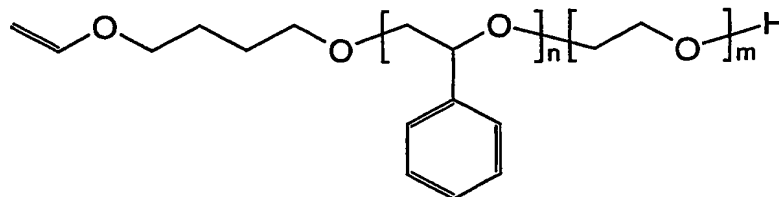
Beispiel 4: Hydroxybutylvinylether-initiiertes Propylenoxid-Ethylenoxid-Styroloxid-Copolymer, MW 2600 g/mol

- 10 1 mol Hydroxybutylvinylether wurde mit 0,1 mol Kaliummethanolat in einem inerten Lösemittel (Monoglyme) in einem Laborautoklaven partiell zum Alkoholat umgesetzt. Methanol wurde abdestilliert. Anschließend wurden 5 mol Styroloxid zugegeben und für 5 Stunden bei ca. 100°C polymerisiert. Zu diesem Reaktionsprodukt wurden unter Druck bei 140°C 40 mol Ethylenoxid bei 140°C zugegeben. Nachdem das
- 15 Ethylenoxid vollständig abreagiert hatte, wurde das Produkt mittels NMR Spektroskopie und OH-Zahl-Bestimmung analysiert.

Die OH-Zahl war 24 mg KOH/g

Das NMR Spektrum entsprach folgender Struktur:

20



mit $n = 4,8$ und $m = 38$.

Herstellung von Estern und Teilestern

Beispiele

5 Beispiel 5

150 g des Copolymers aus Beispiel 1 wurden unter Stickstoff mit 11,4 g Amidosulfonsäure und 0,5 g 50 %iger unterphosphoriger Säure versetzt. Man erwärmte unter intensivem Rühren 5 h auf 80°C und 1 h auf 100°C. Nach Beendigung der Reaktion ließ man abkühlen und versetzte mit 1,6 g 20 %iger NaOH. Es wurden 158 g (98 %) des Schwefelsäuremonoesters erhalten.

Beispiel 6

500 g des Copolymers aus Beispiel 3 wurden unter Stickstoff mit 46,6 g Amidosulfonsäure und 0,8 g Harnstoff versetzt und 3 h bei 100°C intensiv gerührt. Nach Beendigung der Reaktion ließ man abkühlen und versetzte mit 1,5 g 20 %iger NaOH. Es wurden 535 g (98 %) des Schwefelsäureesters erhalten.

Beispiel 7

200 g des in Beispiel 5 hergestellten Schwefelsäuremonoester-Ammoniumsalzes wurden auf 60°C erwärmt. Bei 200 mbar wurden 32 g 18 %ige NaOH zugetropft und anschließend noch 2 h bei 50 mbar nachreagiert, wobei das eingetragene Wasser zusammen mit dem Ammoniak ausgetrieben wurde. Man erhielt 196 g (98 %) des Schwefelsäuremonoester-Natriumsalzes.

25 Beispiel 8

500 g des Copolymers aus Beispiel 2 wurden unter Stickstoff mit 24 g Amidosulfonsäure und 0,7 g Harnstoff versetzt und 8 h bei 120°C intensiv gerührt. Nach Beendigung der Reaktion ließ man abkühlen und versetzte mit 1,2 g 20 %iger NaOH. Es wurden 51 g (99 %) des Schwefelsäuremonoesters erhalten.

30

Beispiel 9

2010 g des Copolymers aus Beispiel 3 wurden unter Stickstoff zu 98 g Maleinsäureanhydrid bei 70°C zugetropft. Die Mischung wurde anschließend für 4 h

auf 90°C erwärmt und zu einer Mischung aus 52 g Natriumpyrosulfit, 40 g NaOH und 2270 g dest. Wasser gegeben und für 5 h bei 80°C zur Reaktion gebracht. Es wurden 4470 g Sulfosuccinatlösung mit einem Gehalt von 50 Gew.-% erhalten.

5 Beispiel 10

600 g des Copolymers aus Beispiel 2 wurden mit 50 g Methacrylsäure, 5 g Schwefelsäure und 0,3 g Phenothiazin auf 100 bis 150 °C erwärmt. Hierbei wurde der Druck langsam auf 50 mbar gesenkt und das Reaktionswasser abdestilliert. Nach 12 Stunden war die Umsetzung beendet. Man erhielt 595 g (95%) des entsprechenden Methacrylsäureesters.

Beispiel 11

1260 g des Copolymers aus Beispiel 1 wurden bei 70°C mit 113 g Polyphosphorsäure versetzt und 2 h bei 70°C gerührt. Nach weiteren 2 h bei 100°C wurden bei 90°C 30 g Wasser zugegeben und nochmals 2 h gerührt. Es wurden 1400 g Produkt erhalten, das eine Mischung aus 82 Gew.-% Phosphorsäuremonoester und 8 Gew.-% Phosphorsäurediester war, Rest Wasser. Das Produkt enthielt keinen Phosphorsäuretriester.

20 Herstellung von Sulfonsäuren

Beispiele

Beispiel 12

25 946 g von Copolymer aus Beispiel 1 wurden unter Stickstoff bei 50°C mit 174 g 4-Hydroxybenzolsulfonsäure-Natriumsalz-Dihydrat und 30 g NaOH-Prills versetzt und 1 h gerührt. Anschließend wurde das Gemisch noch 2 h bei 70°C gerührt. Die Unterphase wurde verworfen und die Oberphase mit 7 g Essigsäure neutralisiert. Man erhielt 1025 g (95 %) des gewünschten Sulfonsäureethers.

30

Beispiel 13

650 g des Copolymers aus Beispiel 4 wurden mit 11 g Natriumhydroxidprills versetzt und für 2 Stunden bei 100°C im Vakuum getrocknet. Anschließend wurde unter

Stickstoff bei 90°C 0,25 mol (34 g) Butansulfon zugetropft und für 6 Stunden gerührt. Das α -Vinyloxy- Ω -sulfonat-Ethylenoxyd-Styroloxid-Blockcopolymer konnte gemäß

5

Herstellung von Carbonsäuren

Beispiele

10 Beispiel 14

630 g des Copolymers aus Beispiel 1 wurden unter Stickstoff bei 50°C mit 59 g Chloressigsäure-Natriumsalz und 20 g NaOH-Prills versetzt und 3 h gerührt. Anschließend wurde das Gemisch noch 4 h bei 70°C gerührt. Die Unterphase wurde
15 verworfen und die Oberphase mit 6 g Essigsäure neutralisiert. Man erhielt 650 g (97 %) des gewünschten Carbonsäureethers.

Beispiel 15

1505 g von Copolymer aus Beispiel 2 wurden unter Stickstoff bei 50°C mit 120 g
20 4-Hydroxybenzoesäure-Natriumsalz und 30 g NaOH-Prills versetzt und 1 h gerührt. Anschließend wurde das Gemisch noch 2 h bei 80°C gerührt. Die Unterphase wurde verworfen und die Oberphase mit 10 g Essigsäure neutralisiert. Man erhielt 1525 g (95 %) des gewünschten Carbonsäureethers.

25 Herstellung von Polymerdispersionen

Beispiel 16: Styrol/Acrylat-Dispersion

Es wurden 1020 g einer Monomeremulsion bestehend aus 330,4 g vollentsalztem Wasser, 8,8 g [®]Emulsogen EPA 073 (Natriumalkylpolyethylenglykolethersulfat,
30 Clariant GmbH), 10,6 g des erfindungsgemäßen Sulfonsäureethers aus Beispiel 11, 3,6 g Natriumhydrogencarbonat, 216 g Styrol, 300 g n-Butylacrylat, 144 g Methylmethacrylat und 6,6 g Methacrylsäure sowie eine Initiatorlösung bestehend aus 3,33 g Ammoniumperoxodisulfat und 85,5 ml vollentsalztem Wasser hergestellt.

- In einem 2 Liter Reaktionsgefäß wurden 189,1 g vollentsalztes Wasser vorgelegt und 22 g Emulsogen EPA 073 zugegeben. Unter Stickstoffatmosphäre und Rühren mit einem Ankerrührer wurde die Emulgatorlösung im Reaktionsgefäß auf 80°C erwärmt. Anschließend wurden 22,2 ml Initiatorlösung und 25,5 ml der Monomeremulsion zugegeben. Die radikalische Polyadditionsreaktion beginnt. Über das Wasserbad wurde das Reaktionsgemisch gekühlt und konstant bei 79 - 81°C gehalten. Die restlichen 994,5 g der Monomeremulsion und 66,6 g der Initiatorlösung wurden über einen Zeitraum von 3 Stunden zugegeben.
- 10 Anschließend wurde über das Wasserbad das Reaktionsgemisch eine weitere Stunde bei 80°C gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Der pH-Wert der hergestellten Polymerdispersion wurde mit 12,5 %iger Ammoniak-Lösung auf pH 7 - 8 eingestellt.
- 15 Die resultierende Polymerdispersion hat einen Feststoffgehalt von 52 % und ein Koagulat von < 0,05 % über einem 100 µm-Sieb und von < 0,07 % über einem 40 µm-Sieb, bezogen auf die Dispersion.

Beispiel 17: Styrol/Acrylat-Dispersion

- 20 Es wurde wie in Beispiel 15 verfahren. Anstelle von 10,6 g des erfindungsgemäßen Sulfonsäureethers aus Beispiel 11 wurden 10,6 g des erfindungsgemäßen α -Vinyloxy- Ω -sulfonat-Ethylenoxyd-Styroloxid-Blockcopolymers aus Beispiel 12 verwendet.
- 25 Die resultierende Polymerdispersion hat einen Feststoffgehalt von 52 % und ein Koagulat von < 0,05 % über einem 100 µm-Sieb und von < 0,07 % über einem 40 µm-Sieb, bezogen auf die Dispersion.

Beispiel 18: Styrol/Acrylat-Dispersion

- 30 Es wurden 1020 g einer Monomeremulsion bestehend aus 332,2 g vollentsalztem Wasser, 4,4 g Emulsogen EPA 073, 13,2 g des erfindungsgemäßen reaktiven, nichtionischen Emulgators aus Beispiel 4, 3,6 g Natriumhydrogencarbonat, 216 g Styrol, 300 g n-Butylacrylat, 144 g Methylmethacrylat und 6,6 g Methacrylsäure

sowie eine Initiatorlösung bestehend aus 3,33 g Ammoniumperoxodisulfat und 85,5 ml vollentsalztem Wasser hergestellt.

5 In einem 2 Liter Reaktionsgefäß wurden 193,6 g vollentsalztes Wasser vorgelegt und 17,6 g Emulsogen EPA 073 zugegeben. Es wurde weiter wie in Beispiel 15 verfahren.

10 Die resultierende Polymerdispersion hat einen Feststoffgehalt von 52 % und ein Koagulat von < 0,05 % über einem 100 µm-Sieb und von < 0,1 % über einem 40 µm-Sieb, bezogen auf die Dispersion.

Beispiel 19: Styrol/Acrylat-Dispersion

Es wurde wie in Beispiel 17 verfahren. Anstelle von 13,2 g des erfindungsgemäßen reaktiven, nichtionischen Emulgators aus Beispiel 4 wurden 13,2 g des
15 erfindungsgemäßen reaktiven, nichtionischen Emulgators aus Beispiel 1 verwendet.

Die resultierende Polymerdispersion hat einen Feststoffgehalt von 52 % und ein Koagulat von < 0,05 % über einem 100 µm-Sieb und von < 0,1 % über einem
20 40 µm-Sieb, bezogen auf die Dispersion.

Beispiel 20: Reinacrylat-Dispersion

Es wurden 1120 g einer Monomeremulsion bestehend aus 247,3 g vollentsalztem Wasser, 5,98 g Emulsogen EPA 073, 16,8 g des erfindungsgemäßen
25 Sulfonsäureethers aus Beispiel 11, 1,37 g Dodecylmercaptan, 93,4 g Methylmethacrylat, 217,9 g 2-Ethylhexylacrylat, 529,2 g n-Butylacrylat und 8,72 g Methacrylsäure sowie 35,5 g einer Initiatorlösung bestehend aus 4,44 g Ammoniumperoxodisulfat und 31,06 g vollentsalztem Wasser hergestellt.

30 In einem 2 Liter Reaktionsgefäß wurden 163,9 g vollentsalztes Wasser vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre über ein Wasserbad auf 80°C erwärmt.

Anschließend wurden 10,58 g der Initiatorlösung zugegeben und sofort mit der kontinuierlichen Zugabe der 1120 g Monomeremulsion und der restlichen 35,5 g Initiatorlösung begonnen. Die Dosierung beider Komponenten erfolgte unter

ständigem Rühren mit einem Ankerrührer und unter Stickstoffatmosphäre innerhalb eines Zeitraumes von 3 Stunden. Danach wurde das Reaktionsgemisch für eine weitere Stunde bei 80°C temperiert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Der pH-Wert der hergestellten Polymerdispersion wurde mit 12,5 %iger Ammoniak-Lösung auf pH 7 - 8 eingestellt.

Die resultierende Polymerdispersion hatte einen Feststoffgehalt von 65 % und ein Koagulat von < 0,05 % über einem 100 µm-Sieb und von < 0,1 % über einem 40 µm-Sieb, bezogen auf die Dispersion.

10.

Beispiel 21: Reinacrylat-Dispersion

Es wurden 1120 g einer Monomeremulsion bestehend aus 247,3 g vollentsalztem Wasser, 5,98 g Emulsogen EPA 073, 16,81 g des erfindungsgemäßen α -Vinyl- Ω -sulfonat-Ethylenoxyd-Styrol-Blockcopolymer aus Beispiel 12, 1,37 g Dodecylmercaptan, 93,4 g Methylmethacrylat, 217,9 g 2-Ethylhexylacrylat, 529,2 g n-Butylacrylat und 8,72 g Methacrylsäure sowie 35,5 g einer Initiatorlösung bestehend aus 4,44 g Ammoniumperoxodisulfat und 31,06 g vollentsalztem Wasser hergestellt.

In einem 2 Liter Reaktionsgefäß wurden 163,9 g vollentsalztes Wasser vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre über ein Wasserbad auf 80°C erwärmt. Es wird weiter wie in Beispiel 19 verfahren.

Die resultierende Polymerdispersion hatte einen Feststoffgehalt von 65 % und ein Koagulat von < 0,05 % über einem 100 µm-Sieb und von < 0,1 % über einem 40 µm-Sieb, bezogen auf die Dispersion.

Beispiel 22: Reinacrylat-Dispersion

Es wurden 1120 g einer Monomeremulsion bestehend aus 251,3 g vollentsalztem Wasser, 18,8 g des erfindungsgemäßen Schwefelsäuremonoester aus Beispiel 8, 1,37 g Dodecylmercaptan, 93,4 g Methylmethacrylat, 217,9 g 2-Ethylhexylacrylat, 529,2 g n-Butylacrylat und 8,72 g Methacrylsäure sowie 35,5 g einer Initiatorlösung

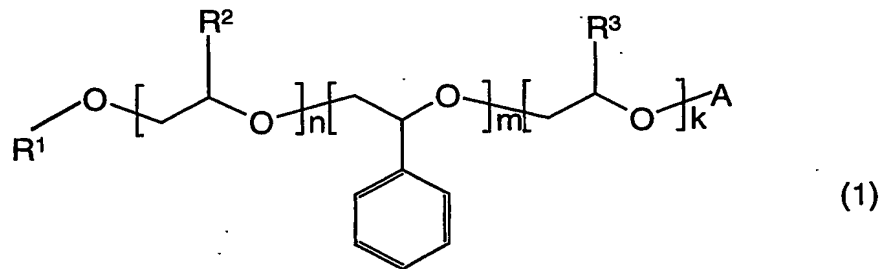
bestehend aus 4,44 g Ammoniumperoxodisulfat und 31,06 g vollentsalztem Wasser hergestellt.

5 In einem 2 Liter Reaktionsgefäß wurden 163,9 g vollentsalztes Wasser vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre über ein Wasserbad auf 80°C erwärmt. Es wird weiter wie in Beispiel 19 verfahren.

10 Die resultierende Polymerdispersion hatte einen Feststoffgehalt von 65 % und ein Koagulat von < 0,05 % über einem 100 µm-Sieb und von < 0,1 % über einem 40 µm-Sieb, bezogen auf die Dispersion.

Patentansprüche

1. Copolymere der Formel (1)



5

worin

 R^1

Wasserstoff, einen $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-Alkylrest}$ oder $\text{C}_2\text{-C}_5\text{-Alkenylrest}$, die auch Heteroatome enthalten können, eine Säuregruppe oder eine aliphatische oder aromatische Gruppe mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, die eine Säuregruppe trägt,

10

 R^2 und R^3

unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl und/oder Ethyl

n

eine Zahl von 0 bis 100, und

m

eine Zahl von 3 bis 30, und

15

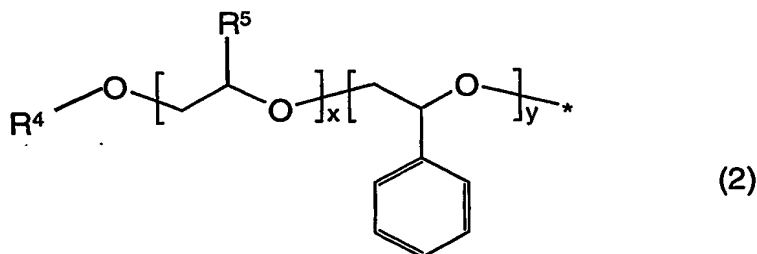
k

eine Zahl von 1 bis 200, und

A

Wasserstoff, eine Säuregruppe, einen $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-Alkylrest}$ oder $\text{C}_2\text{-C}_8\text{-Alkenylrest}$, die auch Heteroatome enthalten können, eine aliphatische oder aromatische Gruppe mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, die eine Säuregruppe trägt, oder eine Copolymereinheit der Formel (2)

20



worin

 R^4

Wasserstoff, einen $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-Alkylrest}$ oder $\text{C}_2\text{-C}_5\text{-Alkenylrest}$, die auch

Heteroatome enthalten können, eine Säuregruppe oder eine aliphatische oder aromatische Gruppe mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, die eine Säuregruppe trägt,

R⁵ Wasserstoff, Methyl und/oder Ethyl

5 x eine Zahl von 0 bis 100, und

y eine Zahl von 3 bis 30,

bedeuten, wobei, wenn A Formel (2) entspricht, R¹ für Wasserstoff oder eine Säuregruppe steht.

10 2. Copolymere gemäß Anspruch 1, worin die Alkoxygruppen blockweise angeordnet sind.

3. Copolymere gemäß Anspruch 1 und/oder 2, worin k eine Zahl von 10 bis 100 bedeutet.

15

4. Copolymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin m eine Zahl von 3 bis 10 bedeutet.

5. Copolymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin n
20 eine Zahl von 1 bis 5 bedeutet.

6. Copolymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin Formel 1 für einen Ester oder Teilester steht.

25

7. Copolymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin R¹ oder R⁴ eine C₂- bis C₅-Alkenylgruppe, oder A eine olefinisch ungesättigte Carbonsäure bedeuten.

8. Verwendung von Copolymeren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche
30 1 bis 7 als Pigment- und Bitumenemulgator.

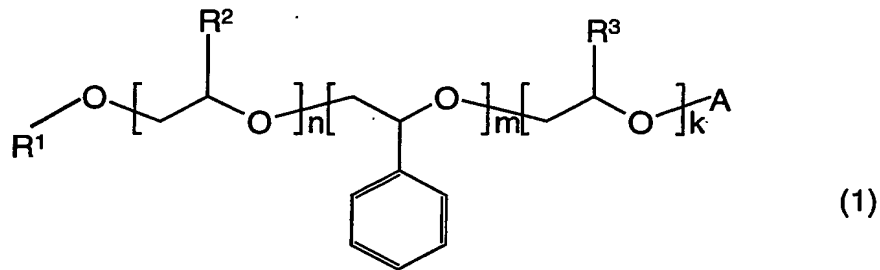
9. Verwendung von Copolymeren gemäß Anspruch 7 als Emulgator in der Emulsionspolymerisation.

Zusammenfassung

Styroloxidhaltige Copolymere und deren Verwendung als Emulgatoren und Dispergiermittel

5

Gegenstand der Erfindung sind Copolymere der Formel (1)



10 worin

R¹

Wasserstoff, einen C₁-C₅-Alkylrest oder C₂-C₅-Alkenylrest, die auch Heteroatome enthalten können, eine Säuregruppe oder eine aliphatische oder aromatische Gruppe mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, die eine Säuregruppe trägt,

15 R² und R³

n

unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl und/oder Ethyl eine Zahl von 0 bis 100, und

m

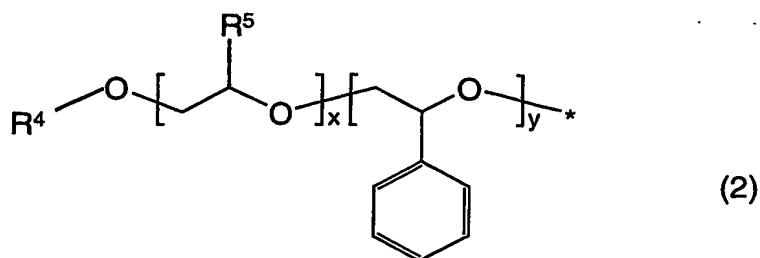
eine Zahl von 3 bis 30, und

k

eine Zahl von 1 bis 200, und

A

Wasserstoff, eine Säuregruppe, einen C₁-C₅-Alkylrest oder C₂-C₈-Alkenylrest, die auch Heteroatome enthalten können, eine aliphatische oder aromatische Gruppe mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, die eine Säuregruppe trägt, oder eine Copolymereinheit der Formel (2)



worin

- 5 R^4 Wasserstoff, einen C_1 - C_5 -Alkylrest oder C_2 - C_5 -Alkenylrest, die auch Heteroatome enthalten können, eine Säuregruppe oder eine aliphatische oder aromatische Gruppe mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, die eine Säuregruppe trägt,
- R^5 Wasserstoff, Methyl und/oder Ethyl
- x eine Zahl von 0 bis 100, und
- y eine Zahl von 3 bis 30,
- 10 bedeuten, wobei, wenn A Formel (2) entspricht, R^1 für Wasserstoff oder eine Säuregruppe steht.